



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 85110917.3

⑭ Anmeldetag: 30.08.85

⑬ Int.Cl.4: C 07 D 249/10

C 07 D 249/08, C 07 D 413/06
A 01 N 25/32, A 01 N 43/653
A 01 N 43/76, A 01 N 43/84
A 01 N 47/10, A 01 N 37/22
A 01 N 39/02, A 01 N 35/10
//C07C107/04, C07C109/14,
C07C109/18

⑯ Priorität: 11.09.84 DE 3433249
15.07.85 DE 3525205

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.03.86 Patentblatt 86/12

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑯ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

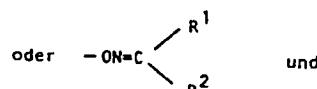
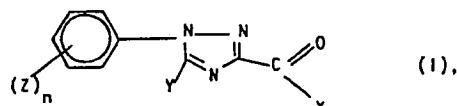
⑰ Erfinder: Heubach, Günther, Dr.
Luisenstrasse 15
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑰ Erfinder: Bauer, Klaus, Dr.
Kolpingstrasse 7
D-6054 Rodgau(DE)

⑰ Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr.
Eichenweg 26
D-6239 Eppstein/Taunus(DE)

⑲ Pflanzenschützende Mittel auf Basis von 1,2,4-Triazolderivaten sowie neue Derivate des 1,2,4-Triazols.

⑳ Die vorliegende Erfindung betrifft pflanzenschützende Mittel, welche eine Triazolverbindung der Formel I



n: 0, 1, 1 oder 3 bedeuten sowie deren Salze enthalten sowie neue Verbindungen der Formel I der obigen Definition, wobei im Falle X= (C₁-C₄)Alkyl, Y= CCl₃ oder CHCl₂ bedeuten und solche Verbindungen, in denen

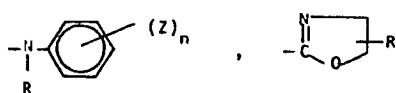
a) Y= H, (Z)_n= H, 4-Cl, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃ oder 4-OC₂H₅ und X= OH, OCH₃ oder OC₂H₅

b) Y= CH₃, (Z)_n= 4-NO₂, 4-OCH₃, 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH₃-4-NO₂, oder 2-CH₃-4-NO₂ und X= OH oder OC₂H₅ und

c) Y= C₂H₅ oder CH(CH₃)₂, (Z)_n= H und X= OCH₃ bedeuten, ausgenommen sind. Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln.

worin

Z = Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (subst.) Alkyl, (subst.) Alkoxy, (subst.) Alkylthio, (subst.) Cycloalkyl, (subst.) Phenyl oder (subst.) Phenoxy, Y= H, (subst.) Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder (subst.) Cycloalkyl, X= Hydroxy, Alkyl, Cycloalkoxy, Phenoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, (subst.) Alkoxy, (subst.) Alkylthio, einen Rest der Formeln

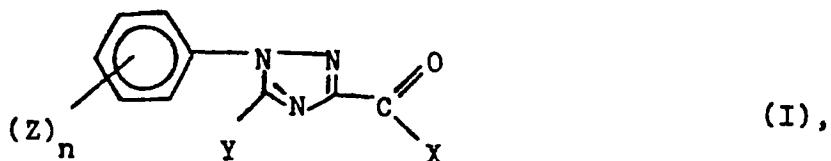


EP 0 174 562 A2

Pflanzenschützende Mittel auf Basis von 1,2,4-Triazol-
derivaten sowie neue Derivate des 1,2,4-Triazols

Die vorliegende Erfindung betrifft pflanzenschützende Mittel, welche eine Triazolverbindung der Formel I

5



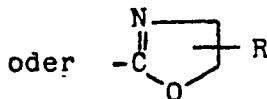
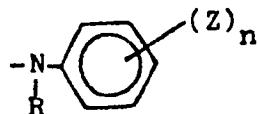
worin

10 Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C_1-C_4) -Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert sein können, (C_3-C_6) -Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4) Alkyl substituiert sein kann, 15 Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

20 Y Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C_1-C_4) Alkoxy oder (C_1-C_4) Alkylthio substituiert sein kann, (C_2-C_6) Alkenyl (C_2-C_6) Alkinyl, oder (C_3-C_6) Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4) -Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

25

30 X Hydroxy, (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkoxy, Phenyl(C_1-C_6)-alkoxy, Phenoxy, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) Alkinyloxy, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_1-C_6) Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C_1-C_2) Alkoxy, Mono- oder Di- (C_1-C_4) Alkyl-aminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, N- (C_1-C_4) Alkyl-phenyl-aminocarbonyl, Mono- oder Di- (C_1-C_6) Alkylamino, (C_1-C_6) -Alkyl-carbonyloxy, (C_1-C_2) Alkylthio, Cyano oder Halogen substituiert sein kann, einen Rest der Formeln



5 worin jeweils R Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet,
Mono oder Di- (C_1-C_4) Alkylamino, (C_5-C_6) Cycloalkylamino,
Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino bedeuten,
einen Rest der Formel



worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und (C_1-C_4) Alkylreste bedeuten, worin R¹ und R² auch gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest bilden

15 können, und

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, oder im Falle X = OH
deren für die Landwirtschaft einsetzbare Salze enthalten.

20 Als Salze kommen beispielsweise Metallsalze wie Alkali-
oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium oder Kalium-
Salze, Salze mit Ammonium, Mono-, Di-, Tri- oder
Tetra- (C_1-C_4) alkylammonium oder mit Mono-, Di-, Tri oder
Tetra- (C_1-C_4) alkanolammonium infrage.

25

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in denen
Y = (C_1-C_2) Alkyl, das ganz oder teilweise durch F, Cl oder
Br substituiert sein kann,

Z = bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen,

30 (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkyl oder CF_3 und

X = (C_1-C_6) Alkoxy oder Hydroxy und

n = 1, 2 oder 3 bedeuten.

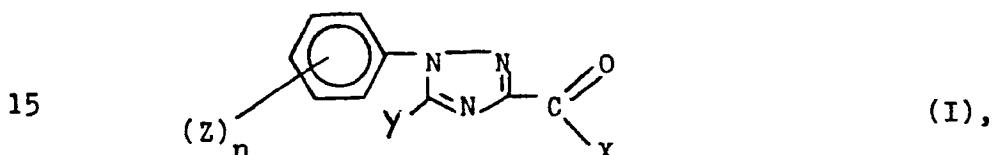
35 Von diesen Verbindungen sind besonders bevorzugt solche,
bei denen Y = CCl_3 , $CHCl_2$, CHF_2CF_2 oder CH_3 bedeuten.

Diese Verbindungen der Formel I sind überraschenderweise
geeignet, phytotoxische Nebenwirkungen von Pflanzenschutz-
mitteln bei Kulturpflanzen wirksam herabzusetzen oder ganz

zu unterbinden. Solche Verbindung werden auch als "Antidote" oder Safener bezeichnet.

5 Einige der Verbindungen der Formel I sind aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen (Chem. Ber. 94 1868 (1961), Chem. Ber. 96 3210 (1963), Chem. Ber. 98 642 (1965)) und aus DE-PS 1 123 321 bekannt. Ihre Safener-Wirkungen waren jedoch nicht erkannt worden.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die Verbindungen der Formel I, die neu, also nicht vorbeschrieben sind. Es sind dies die Verbindungen der Formel I,



worin

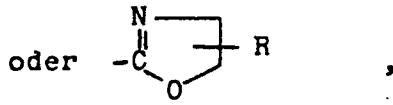
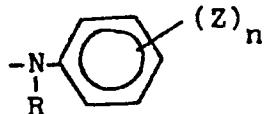
Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)-Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert sein können, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4)-Alkyl substituiert sein kann, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

Y Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C_1-C_4)-Alkoxy oder (C_1-C_4)-Alkylthio substituiert sein kann, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)-Alkinyl, oder (C_3-C_6)-Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4)-Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

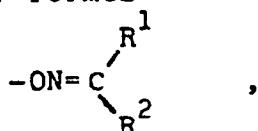
35 X Hydroxy, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_3-C_6)-Cycloalkoxy, Phenyl(C_1-C_6)-alkoxy, Phenoxy, (C_2-C_6)-Alkenyloxy, (C_2-C_6)-Alkinyloxy, (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_1-C_6)-Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C_1-C_2)-Alkoxy, Mono- oder Di-(C_1-C_4)-Alkyl-

aminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, $N-(C_1-C_4)Alkyl$ -phenyl-aminocarbonyl, Mono- oder Di- $(C_1-C_6)Alkylamino$, $(C_1-C_6)Alkyl$ -carbonyloxy, $(C_1-C_2)Alkylthio$, Cyano oder Halogen substituiert sein kann, einen Rest der Formeln

5



worin jeweils R Wasserstoff oder $(C_1-C_4)Alkyl$ bedeutet, Mono oder Di- $(C_1-C_4)Alkylamino$, $(C_5-C_6)Cycloalkylamino$,
10 Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino bedeuten, einen Rest der Formel



15 worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und $(C_1-C_4)Alkyl$ reste bedeuten, worin R¹ und R² auch gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest bilden können, und

20 n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten, oder im Falle X = OH deren für die Landwirtschaft einsetzbaren Salze, wobei im Falle von X = $(C_1-C_4)Alkyl$, Y = CCl_3 oder $CHCl_2$ bedeuten muß, und die Verbindungen der Formel I, worin

25 a) Y = H, $(Z)_n = H, 4-Cl, 4-CH_3, 2-OCH_3, 4-OCH_3$ oder $4-OC_2H_5$ und X = OH, OCH_3 oder OC_2H_5

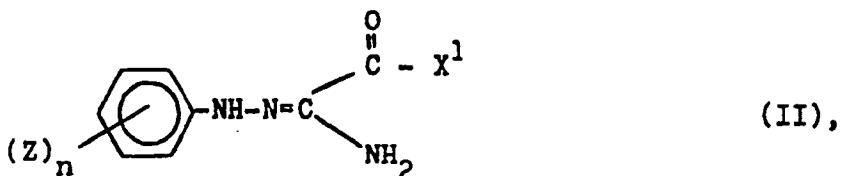
b) Y = CH_3 , $(Z)_n = 4-NO_2, 4-OCH_3, 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH_3-4-NO_2$ oder $2-CH_3-4-NO_2$ und X = OH oder OC_2H_5 und

30 c) Y = C_2H_5 oder $CH(CH_3)_2$, $(Z)_n = H$ und X = OCH_3 bedeuten, ausgenommen sind.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel I und deren Salze, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II

5



worin X^1 die Bedeutung von X außer Hydroxy besitzt,

10

a₁) mit einer Verbindung der Formel Y-CO-Cl oder

15

a₂) mit einem Säureanhydrid der Formel Y-CO-O-CO-Y
oder

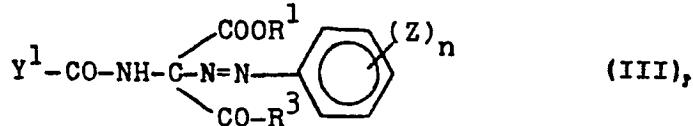
20

a₃) mit einem Orthoester der Formel Y-C(OR¹)₃, worin
 $R^1 = (C_1-C_4)$ Alkyl bedeutet, oder

15

b) für Verbindungen mit Y= H, (C₁-C₄) Alkyl eine Verbindung
der Formel III

20



worin $Y^1 = H$ oder (C₁-C₄) Alkyl und $R^3 = (C_1-C_4)$ Alkoxy
oder CH_3 bedeuten, mit einer Base umgesetzt,

25

wobei die unter a₁) und a₂) erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in Essigsäure erhitzt werden, und die erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls durch Derivatisierung in andere Verbindungen der Formel I oder deren Salze überführt werden.

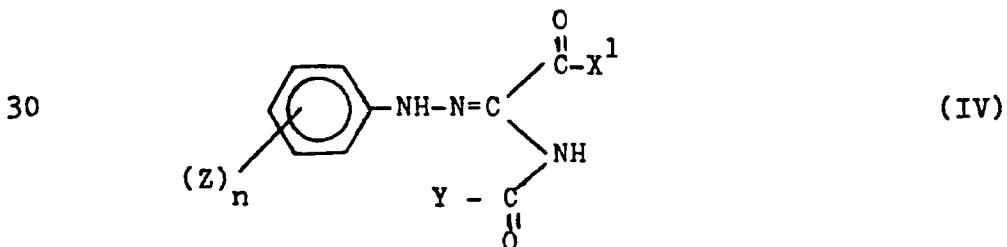
30

Überraschend bei den Verfahrensvarianten a₁) und a₂) ist, daß neben der Addition des Säurechlorids oder -anhydrids an die freie Aminogruppe unmittelbar nachfolgend in einer Zweistufenreaktion häufig die direkte Cyclisierung zu den Verbindungen der Formel I beobachtet wird. Ferner ist überraschend, daß im Falle von a₁) die Reaktion ohne

Basenzusatz erfolgt. Im Gegenteil führt der sonst übliche Zusatz von Basen zu harzigen Produkten.

Die Umsetzungen der Verbindungen der Formel II mit einem
5 Carbonsäurechlorid ($YCOCl$), Säureanhydrid oder Orthoester
werden zweckmäßigerweise in einem organischen inerten pro-
tonenfreien Lösungsmittel durchgeführt. Im Falle des Säure-
anhydrids oder Orthoesters (Variante a_2 oder a_3) kann das
betroffene Reagens auch selbst als Lösungsmittel dienen.
10 Die Verfahrensvariante a_3) lässt sich vorteilhaft in Gegen-
wart eines sauren Katalysators, insbesondere einer orga-
nischen Säure wie p-Toluolsulfonsäure, durchführen.

Als inerte Lösungsmittel für die Verfahrensvarianten a_1 ,
15 a_2) und a_3) eignen sich insbesondere Aromaten wie Benzol,
Toluol, Xylool, Chlorbenzol oder cyclische Ether-Verbin-
dungen wie Tetrahydrofuran oder Dioxan oder auch Ketone
wie Aceton und dipolar aprotische Lösungsmittel wie Di-
methylformamid. Die Reaktionstemperaturen variieren je
20 nach Lösungsmittel zwischen 10°C und dem Siedepunkt des
Reaktionsgemisches. Bei Einsatz von aromatischen Lösungs-
mitteln im Falle von Variante a_1) wird nach Zugabe des
Carbonsäurechlorids das entstehende Wasser unter Rückfluß
mittels eines Wasserabscheidens entfernt. Verschiedentlich
25 entsteht im Falle der Verfahrensvarianten a_1) oder a_2) in
Abhängigkeit der Rest (Z)_n und X der Verbindungen der
Formel II zunächst ein Zwischenprodukt der Formel IV,



welches unter Umständen isoliert werden kann. Wenn die
35 Reaktion auf dieser Stufe bei Verwendung der obengenannten
Lösungsmittel stehen bleibt, muß eine Nachreaktion in
Essigsäure durchgeführt werden. Hierzu wird das Zwischen-
produkt der Formel IV in Essigsäure zwischen ca. 50°C und

Rückflußtemperatur erhitzt. Diese Nachreaktion kann im Eintopfverfahren durchgeführt werden, wobei vor Zugabe der Essigsäure das organische Lösungsmittel der ersten Verfahrensstufe abdestilliert wird.

5

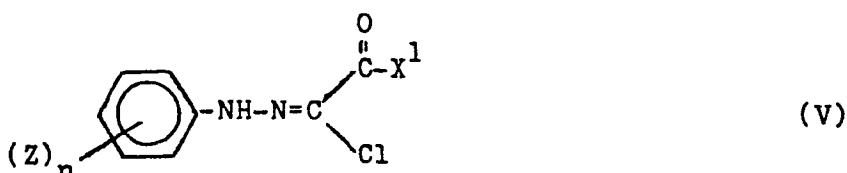
Die Verfahrensvariante b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I ist im Prinzip gemäß Chem. Ber. 96 3120 (1963) bekannt. Als Basen werden insbesondere anorganische Basen, bevorzugt Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingesetzt. Die Herstellung der Verbindungen der Formmel III erfolgt, wie dort beschrieben, durch Reaktion von Acetamidomalonester oder Acetaminoacetessigester-Verbindungen mit Diazoniumsalzen.

15 Die so erhaltenen Verbindungen der Formel I können durch übliche Derivatisierungsreaktionen in andere Verbindungen der Formel I überführt werden. So können die Verbindungen der Formel I mit $X = OH$ aus den Ester-Verbindungen der Formel I durch saure oder alkalische Hydrolyse gewonnen werden. Aus den Säuren der Formel I ($X = OH$) können auf 20 üblichem Wege durch Zugabe entsprechender Basen die Salze der Verbindungen der Formel I erhalten werden. Ferner können aus den Esterverbindungen der Formel I in üblicher Weise andere Ester oder Amide der Formel I gewonnen werden, beispielsweise über die entsprechenden Säurechloride.

25

Die Herstellung von Verbindungen der Formel II ist im Prinzip bekannt; die Verbindungen der Formel II lassen sich durch Umsetzung von α -Chlorhydrazenen der Formel V

30



35

mit Ammoniak herstellen. Die Verbindungen der Formel V wiederum sind durch Umsetzung von Phenyl diazoniumsalzen mit α -Halogenacetessigestern bzw. α -Halogen- β -diketonen zugänglich. Beide Reaktionen sind in J. Chem. Soc. 87 1859 (1905) und Ber. d. dt. Chem. Ges. 50 1482 (1917) beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I eignen sich in erster Linie zum Schutz von Kulturpflanzen vor toxischen Nebenwirkungen von Herbiziden.

5 Die Verbindungen der Formel I können zusammen mit anderen Herbiziden ausgebracht werden und sind dann in der Lage, schädliche Nebenwirkungen dieser Herbizide zu antagonieren oder völlig aufzuheben, ohne die herbizide Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen zu beein-
10 trächtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet herkömmlicher Pflanzenschutzmittel ganz erheblich vergrößert werden.

Safener für Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxycarbon-
säureester sind aus der veröffentlichten Europäischen
15 Patentanmeldung 31 938 bekannt. Diese Safener besitzen je-
doch unzureichende Wirkungen.

Herbizide, deren phytotoxische Nebenwirkungen mittels der Verbindungen der Formel I herabgesetzt werden können, sind
20 z.B. Carbamate, Thiolcarbamate, Halogenacetanilide, substituierte Phenoxy-, Naphthoxy- und Phenoxyphenoxycarbon-
säurederivate sowie Heteroaryloxyphenoxycarbonsäure-
derivate wie Chinolyloxy-, Chinoxalyloxy-, Pyridyloxy-,
Benzoxazolyloxy-, Benzthiazolyloxy-phenoxy-carbonsäureester
25 und ferner Dimedonoximabkömmlinge. Bevorzugt hiervon sind Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäureester.
Als Ester kommen hierbei insbesondere niedere Alkyl-,
Alkenyl und Alkinylester in Frage.
30 Beispielsweise seien, ohne daß dadurch eine Beschränkung erfolgen soll, folgende Herbizide genannt:

A) Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxy-
phenoxykarbonsäure-(C₁-C₄)alkyl-, (C₂-C₄)alkenyl- und
35 (C₃-C₄)alkinylester wie
2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethyl-
ester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

5 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)-propionsäuremethylester,
4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-säureethyl-ester,

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester,

10 2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäure-propargylester,

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäure-ethylester,

2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäure-15 ethylester,

2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester,

2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurebutylester,

20 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethyl-ester,

2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

2-(4-(6-Chlor-2-chinolyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester,

25 B) Chloracetanilid-Herbizide wie

N-Methoxymethyl-2,6-diethyl-chloracetanilid,

N-(3'-Methoxyprop-2'-yl)-methyl-6-ethyl-chloracetanilid,

N-(3-Methyl-1,2,4-oxadiazol-5-yl-methyl)-chloressigsäure-2,6-30 dimethylanilid,

C) Thiocarbamate wie

S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat oder

35 S-Ethyl-N,N-diisobutylthiocarbamat

D) Dimedon-Derivate wie

2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-ethylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on,
2-(N-Ethoxybutyrimidoyl)-5-(2-phenylthiopropyl)-3-hydroxy-2-cyclohexen-1-on oder
5 2-(1-Allyloxyiminobutyl)-4-methoxycarbonyl-5,5-dimethyl-3-oxocyclohexenol.

Das Mengenverhältnis Safener : Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen, im Bereich zwischen 1 : 10 und 10 : 1, insbesondere zwischen 2 : 1 und 1 : 10, schwanken. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind abhängig vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Versuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle, Zuckerrüben, Zuckerrohr und Sojabohne.

Die Safener der Formel I können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurche eingebracht werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel I vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid appliziert wird.

Die Verbindungen der Formel I weisen außerdem fungizide Wirkungen auf und lassen sich daher zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen wie beispielsweise echten Mehltaupilzen, Rostpilzen, Pilzen der Gattung Phytophthora,

5 Botrytis, Piricularia Venturia inaequalis, einsetzen.

Für die Anwendung können die Verbindungen der Formel I mit üblichen Formulierungshilfsmitteln zu Stäubemitteln, Spritzpulvern, Dispersionen, Emulsionskonzentraten usw. zubereitet werden, die entweder als solche angewendet werden

10 (Stäubemittel, Pellets) oder vor der Anwendung in einem Lösungsmittel (Wasser) gelöst oder dispergiert werden.

Darüber hinaus besitzen die Verbindungen der Formel I zum Teil pflanzenwachstumsregulierende Wirkungen. Sie greifen regulierend in den pflanze-eigenen Stoffwechsel ein und können daher zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen sowie zur Ernteverleichterung wie zum Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel können als Spritzpulver, emulzierbare Konzentrate, versprühbare Lösungen, Stäubemittel, Beizmittel, Granulate oder Mikrogranulate in den üblichen Zubereitungen angewendet werden.

25 Unter Spritzpulvern werden in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate verstanden, die neben dem Wirkstoff außer gegebenenfalls einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenylsulfonate 30 und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalinsulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltartrinsaures Natrium enthalten. Ihre Herstellung erfolgt in üblicher Weise z.B. durch Mahlen und Vermischen der Komponenten.

Emulgierbare Konzentrate können z.B. durch Auflösen des Wirkstoffes in einem inerten organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter

5 Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt werden. Bei flüssigen Wirkstoffen kann der Lösungsmittelanteil ganz oder auch teilweise entfallen. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calciumsalze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat, oder

10 nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyglykolether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxethylenorbitanfettsäureester oder Polyoxethylenorbitester.

15 Stäubemittel werden durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten, festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophyllit oder Diatomeenerde erhalten.

20 Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granulierte Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Bindemitteln, z.B. Polyvinylalkohol,

25 polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 90 Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 10 bis 80 Gew.-% betragen. Staubfähige Formulierungen enthalten

meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 1 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, 5 Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Träger- 10 stoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dis- 15 pensionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

20 Die benötigten Aufwandmengen der Verbindungen der Formel I beim Einsatz als Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und variieren im allgemeinen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff/ ha .

25

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

A. Formulierungsbeispiele

30 a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I und 90 Gewichtsteile Talcum oder Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

35 b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I, 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen

Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfon-saures Kalium und 1 Gewichtsteil oleoylmethyltaurin-saures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

5

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel I mit 6 Gewichtsteilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gewichtsteilen Isotridecanolpolyglykolether (8 AeO) und 71 Gewichtsteilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis über 377°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

15 d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gewichtsteilen einer Verbindung der Formel I, 75 Gewichtsteilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gewichtsteilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

20 e) Ein Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxykarbonsäureester und einem Antidot (10 : 1) wird erhalten aus

25 12,00 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-propionsäureethylester

1,20 Gew.-% Verbindung der Formel I

69,00 Gew.-% Xylol

30

7,80 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium

6,00 Gew.-% ethoxyliertem Nonylphenol (10 EO)

4,00 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO)

35 Die Zubereitung erfolgt wie unter Beispiel a) angegeben.

f) Ein in Wasser leicht emulgierbares Konzentrat aus einem Phenoxykarbonsäureester und einem Antidot (1 : 10) wird erhalten aus

5 4,0 Gew.-% 2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy]-
propionsäureethylester

40,0 Gew.-% Verbindung der Formel I

30,0 Gew.-% Xylol

20,0 Gew.-% Cyclohexanon

10 4,0 Gew.-% dodecylbenzolsulfonsaurem Calcium

2,0 Gew.-% ethoxyliertem Rizinusöl (40 EO)

B. Chemische Beispiele

Vorprodukte

15 1) α -Chlor- α -(3-trifluormethylphenylhydrazone)-glyoxyl-
säuremethylester

161,1 (1,0 Mol) 3-Trifluormethylanilin wurden in
einer Mischung aus 400 ml Wasser/326 ml HCl konz. ge-
löst und bei 0°C 70 g Natriumnitrit in 400 ml Wasser
unter kräftigem Rühren zugetropft.

25 Die resultierende Diazoniumsalzlösung wurde anschließend unter kräftigem Rühren in ein auf +10°C gehaltenes Gemisch aus 165,5 g α -Chloracetessigsäure-methylester, 800 ml Wasser, 444 g Natriumacetat und 1000 ml Ethanol getropft. Nach 3-stündigem Nachrühren wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt und das Rohprodukt in Methanol ausgekocht.

30 Ausbeute: 263,6 g = 94 %
Schmp.: 145°C

2) α -Amino- α -(3-trifluormethylphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester

35 100 g (0,356 Mol) α -Chlor- α -(3-trifluormethylphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester wurden in 560 ml

Tetrahydrofuran gelöst und bei + 15 bis + 20°C tropfenweise mit 61 g 25%igen wässrigem Ammoniak versetzt. Nach 5-stündigem Nachröhren bei Raumtemperatur wurde in Wasser gegossen, abgesaugt und der Rückstand in Methanol ausgekocht.

5

Ausbeute: 88,3 g = 95 %

Schmp.: 138°C

10 Endprodukte

3.) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-methoxy-carbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol

15 a) in Toluol als Lösungsmittel

26,1 g (0,1 Mol) α -Amino- α -(3-trifluormethylphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester wurden in 150 ml Toluol vorgelegt, 0,12 Mol Trichloracetylchlorid unter Röhren zugetropft und anschließend unter Rückfluß so lange am Wasserabscheider gekocht, bis kein Wasser mehr übergeht (ca. 1 Std.).

20

Nach Abkühlen wurde die Toluollösung mit Wasser gewaschen und das Toluol im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

25

Ausbeute: 24 g = 61,7 %

30

Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 92-93°C

b) in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

35 182,8 g (0,7 Mol) α -Amino- α -(3-trifluormethylphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester wurden in 1200 ml

Tetrahydrofuran gelöst und ohne zu kühlen in 10 Minuten 191 g (1,05 Mol) Trichloracetylchlorid unter Rühren zugeropft. Es wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 15 Minuten unter Rückfluß gehalten und 5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt.

Nach Eingießen in Wasser wurde von ausgefallenen Kristallen abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Gelbliche Kristalle.

10 Ausbeute: 233,8 g = 86 %
Schmp. 90°C

Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt eine Probe bei 92-93°C.

15 4.) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure

20 210 g (0,54 Mol) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-methoxy-carbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol wurden in 540 ml Methanol vorgelegt und mit 0,57 Mol NaOH (22,8 g) in 100 ml Wasser versetzt. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde in 4000ml Wasser gegossen, von ungelöster Substanz filtriert und das klare Filtrat mit 25 Salzsäure auf pH 1 gestellt. Farblose Kristalle fielen aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die in Wasser ungelöst gebliebene Substanz - das Natriumsalz der Carbonsäure - wurde in einer Mischung aus 2000 ml Methanol/1000 ml Wasser gelöst, mit Salzsäure auf pH 30 1 gestellt, der farblose kristalline Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

35 Die vereinten Fraktionen der Carbonsäure wurden aus 1000 ml Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 174 g = 84 %
Schmp.: 133-136°C

5.) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-isopropoxy-carbonyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol

5 20 g (0,0534 Mol) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure wurden in 70 ml Thionylchlorid 30 Minuten unter Rückfluß gehalten, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das rohe Carbonsäurechlorid in 120 ml Isopropanol 60 Minuten gekocht. Nach Erkalten der Lösung wurde in 10 Eiswasser gegossen und von farblosen Kristallen abgesaugt.

15 Die rohen, farblosen Kristalle wurden bei Raumtemperatur in einer Mischung aus 50 ml Methanol/Wasser = 1/2 verrührt, erneut abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 19,4 g = 87,3 %

Schmp.: 91°C

20 6.) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-3'-trifluormethylanilid

25 0,0345 Mol Carbonsäure wurden analog Beispiel 5.) in das Säurechlorid überführt, dieses in 80 ml Toluol gelöst und bei +5°C in 20 Minuten tropfenweise mit einer Mischung aus 0,0345 Mol 3-Trifluormethylanilin (5,56 g) und 0,0345 Mol Triethylamin (3,5 g) versetzt. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde mit Wasser gewaschen und das Toluol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus 40 ml Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 126°C.

Ausbeute: 14,4 g = 81 %

7.) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-methoxy-carbonyl-5-dichlormethyl-1,2,4-triazol

0,1 Mol (26,1 g) α -Amino- α -(3-trifluormethylphenylhydrazono)-glyoxylsäure-methylester wurden in 150 ml Toluol gelöst, mit 0,105 Mol (15,5 g) Dichloracetylchlorid bei Raumtemperatur tropfenweise unter Rühren versetzt und 60 Minuten am Wasserabscheider unter Rückfluß gehalten. Nach Erkalten wurde mit Wasser mehrfach gewaschen und das Toluol im Vakuum entfernt. Es blieb ein hell-honigfarbener Sirup zurück. n_D^{30} : 1,5259

Ausbeute: 28,2 g = 80 %

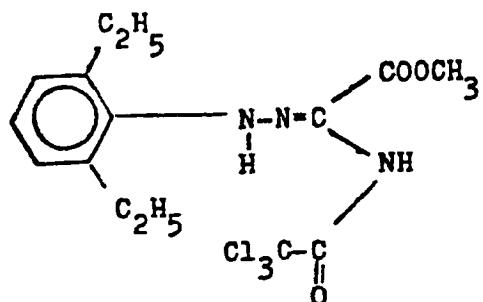
NMR-Spektrum in $CDCl_3$: $COOCH_3$ δ 4,05; $CHCl_2$ δ 6,72
Rf-Wert in Toluol/Ethylacetat 2/1 : 0,52.

8.) 1-(2,6-Diethylphenyl)-3-methoxycarbonyl-5-trichlor-methyl-1,2,4-triazol

0,15 Mol (37,4 g) α -Amino- α -(2,6-diethylphenylhydrazono)-glyoxylsäuremethylester wurden in 165 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0,194 Mol (35,4 g) Trichloracetylchlorid versetzt. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde in Wasser gegossen, mit Methylchlorid ausgerührt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 51,7 g = 91,5 %

Hellbrauner Sirup, bei dem es sich laut NMR-Spektrum und Elementaranalyse um die offenkettige Verbindung



handelt.

10 18,9 g (0,047 Mol) dieser Verbindung wurden in 120 ml Eisessig 1,5 Stunden unter Rückfluß gehalten, nach Abkühlen in Wasser gegossen und mit Methylenchlorid ausgerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

15 15 Die zurückbleibenden hellgelben Kristalle wurden mit 20 ml Methanol verrührt und abgesaugt.

Ausbeute: 16,4 g = 91 %

20 Schmp.: 76-77°C

9) 1-(3-Trifluormethylphenyl)-3-methoxycarbonyl-5(2,2-dimethyl-1-ethenyl)-1,2,4-triazol

25 26.1 g (0.1 Mol) α -Amino- α -(3-trifluormethylphenylhydrazone)-glyoxylsäuremethylester wurden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und ohne Kühlung in 10 Minuten 15,4 g (0.13 Mol) β,β -Dimethylacrylsäurechlorid zugetropft.

Nach einstündigem Kochen unter Rückflußbedingungen wurde 30 der größte Teil des Tetrahydrofurans bei Normaldruck abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit überschüssigem Wasser verrührt. Nach Dekantieren des Wassers wurden die rohen Kristalle aus Methanol umkristallisiert.

35 Ausbeute: 24 g = 73.7 %
Schmp. 143-144°C

10) 1-(4-Fluorphenyl)-3-methoxycarbonyl-5-methoxymethyl-1,2,4-triazol

21,1 g (0.1 Mol) α -Amino- α -(4-fluorphenylhydrazone)-glyoxylicsäuremethylester wurden in 140 ml Toluol gelöst und ohne Kühlung in 10 Minuten 14,1 g (0.13 Mol) Methoxyacetylchlorid zugetropft. Es wurde 1,5 Stunden am Wasserabscheider gekocht, die erkalte Toluollösung zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, das Toluol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 15,2 g = 57,4 %
Schmp.: 93-94°C

15) 11) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxy-carbonyl-5-methyl-1,2,4-triazol:

11a) α -(2,4-Dichlorphenylazo)-acetamino-malonsäurediethylester
20 0,2 Mol (33,4 g) 2,4-Dichloranilin wurden in 60 ml Wasser und 75 ml konz. Salzsäure kurz aufgekocht, die Suspension auf +5°C gekühlt und bei dieser Temperatur mit 0.2 Mol (13,8 g) Natriumnitrit in 25 ml Wasser diazotiert.

25 Die Lösung des Diazoniumsalzes wurde in 15 Min. bei + 5 bis 7°C zu einer kräftig gerührten Mischung aus 300 ml Ethanol, 200 ml Wasser, 100 g Natriumacetat und 0.2 Mol (43,3 g) Acetaminomalonsäurediethylester getropft. Nach einstündigem Nachrühren bei Raumtemperatur wurde in Wasser gegossen, abgesaugt und die Kristalle mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser schmelzen die Kristalle bei 123-124°C.

35 Ausbeute: 71 g = 91 %

11b) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure

39 g (0.1 Mol) des Produktes aus Beispiel 11a wurden in einer Mischung aus 165 ml Wasser und 24.2 g Kaliumhydroxyd 5 Min. unter Rückfluß gekocht. Die resultierende klare Lösung wurde nach Abkühlen auf 60°C mit konz. Salzsäure angesäuert, die ausgefallene 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,4-triazol-3-carbonsäure abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.

10

Ausbeute: 25.6 g = 94 %

Schmp.: 163-164°C

15

11c) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-methyl-1,2,4-triazol

20

0.10 Mol 11b) wurde 2 Stunden in 150 ml Thionylchlorid am Rückfluß gekocht, das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das rohe Säurechlorid in 500 ml Ethanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Eingießen in Wasser wurden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen.

25

Ausbeute: 24 g = 80 %

Schmp. 131-132°C

Nach Umkristallisieren aus Methanol schmelzen die Kristalle bei 133 - 134°C.

12) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-5-methyl-1,2,4-triazol

12a) 0.1 Mol α -Amino- α -(2,4-dichlorphenylhydrazone)-
5 glyoxylsäureethylester (27,6 g) wurden in 150 ml
Acetanhydrid 2 Stunden unter Rückfluß gehalten,
das überschüssige Acetanhydrid im Vakuum entfernt
und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert.

10 Ausbeute: 21.6 g = 72 %
Schmp.: 133-134°C

12b) 0.1 Mol α -Amino- α -(2,4-dichlorphenylhydrazone)-
glyoxylsäureethylester (27.6 g) wurden in 130 ml
15 ortho-Essigsäuretriethylester 4 Stunden unter Rück-
fluß gehalten, der überschüssige Orthoester im Va-
kuum entfernt und das Produkt aus Ethanol umkristal-
lisiert.

20 Ausbeute: 18.9 g = 63 %
Schmp.: 133-134°C

13) 1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-ethoxycarbonyl-1,2,4-triazol

25 0.1 Mol α -Amino- α -(2,4-dichlorphenylhydrazone)-
glyoxylsäureethylester (27.6 g) wurden in 120 ml
ortho-Ameisensäuretrimethylester 5 Stunden unter
Rückfluß gehalten, der überschüssige Orthoester im
Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol um-
30 kristallisiert.

Ausbeute: 21.4 g = 75 %
Schmp.: 105-106°C

14) 1-Phenyl-3-acetyl-5-trichlormethyl-1,2,4-triazol

0.1 Mol α -Amino- α -phenylhydrazonemethylglyoxal (17.7 g) wurden in 150 ml Tetrahydrofuran auf einmal unter 5 Röhren mit 23.6 g (0.13 Mol) Trichloracetylchlorid versetzt. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß wurde in 1 l Wasser gegossen, das Wasser vom ausgefallenen Rohprodukt dekantiert und aus Methanol umkristallisiert.

10

Ausbeute: 20.1 g = 66 %

Schmp.: 139-140°C

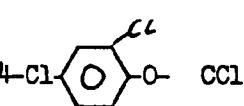
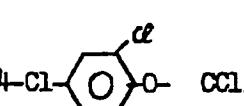
Analog den Herstellungsbeispielen 3 bis 14 wurden die in 15 Tabelle I aufgeführten Verbindungen der Formel I hergestellt.

Tabelle I

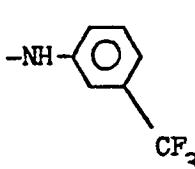
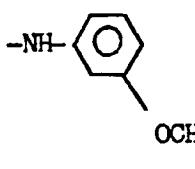
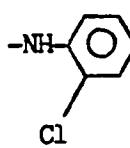
20

	Bsp. Nr.	$(Z)_n$	Y	X	Schmp. (°C) n_D^{30}	Herst. gem. Beisp. Nr.
25	15	3-Cl	CCl_3	$-OC_2H_5$	76-77	3a
	16	3-Cl	CCl_3	-OH	124-127	4
	17	3-Cl	$CHCl_2$	$-OC_2H_5$	Sirup	3a
	18	2-Cl	CCl_3	$-OC_2H_5$	99-100	3a
	19	2-Cl	CCl_3	-OH	204-205	4
30	20	2-Cl	CCl_3	$-OCH_3$	114-115	3b
	21	2-Cl	CCl_3	$-OCH_2CH_2CH_3$	90-92	5
	22	4-Cl	$CHCl_2$	$-OCH_3$	152-153	3a
	23	3,5-Cl ₂	$CHCl_2$	$-OCH_3$	1,5809	3a
	24	4-NO ₂	$CHCl_2$	$-OCH_3$	149-150	3a

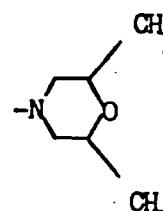
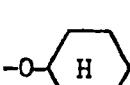
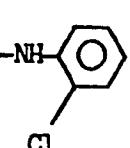
Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	(Z) _n	Y	X	Schmp. (°C)	Herst.gem.
				n_D^{30}	Beisp. Nr.
25	3,5-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₃	143-145	3b
26	3,5-Cl ₂	CCl ₃	-OH	194-195	4
27	2-Cl	CHCl ₂	-OC ₂ H ₅	135-136	3a
28	3-Cl	CHCl ₂	-OH	114	4
29	2-Cl	CHCl ₂	-OCH ₃	158	3a
30	4-NO ₂	CCl ₃	-OCH ₃	201-203	3b
31	H	CCl ₃	-OCH ₃	103-104	3b
32	H	CCl ₃	-OH	154-156	4
33	4-F	CHCl ₂	-OCH ₃	168	3a
34	3-CN	CCl ₃	-OH	155	4
35	4-Cl-C ₆ H ₄ -O-	CCl ₃	-OH	142	4
36	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	111-112	8
37	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OH	156	4
38	4-Cl-C ₆ H ₄ -O-	CCl ₃	-OCH ₃	1,5925	3b
39	2,4-Cl ₂	CHCl ₂	-OCH ₃	147	3a
40	2-Cl	CHCl ₂	-OH	188-189	4
41	4-Cl 	CCl ₃	-OCH ₃	Sirup	3b
42	4-Cl 	CCl ₃	-OH	141	4
43	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-NH-C ₆ H ₅	215-217	6

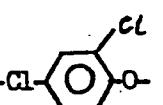
Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	(Z) _n	Y	X	Schmp. (°C). n_D^{30}	Herst.gem. Beisp. Nr.
44	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-NH-C ₆ H ₄ -3-CF ₃	166-167	6
45	3,5-Cl ₂	CCl ₃	"	160-161	6
46	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	CCl ₃	"	173	6
47	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₃	162-163	3b
48	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	66-67	5
49	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-NH- 	166	6
50	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-NH- 	167-168	6
51	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₂ -C(=O)-N(C ₆ H ₅) ₂	187-188	5*
52	3-CF ₃	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	64	3a
53	3,5-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₂ -C(=O)-N(C ₆ H ₅) ₂	203	5*
54	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-NH- 	203	6

Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	(Z) _n	Y	X	Schmp. (°C)	Herst.gem.
				n_D^{30}	Beisp. Nr.
55	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-NH- 	193-194	6
56	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-N(CH ₃) ₂ 	68-72	6
57	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-NH- 	205-207	6
58	4-Cl	CCl ₃	-OCH ₃	136-137	3b
59	4-Cl	CCl ₃	-OH	145-147	4
60	3-Cl, 4-F	CCl ₃	-O- 	131-132	5
61	3-Cl, 4-F	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	122-123	5
62	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-NH- 	160-163	6
63	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂	glasartig	6
64	4-CH ₃	CCl ₃	-OH	146	4
65	4-CH ₃	CCl ₃	-OCH ₃	132-134	3b
66	4-F	CCl ₃	-OCH ₃	113-114	3b
67	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	117-118	8
68	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-OCH ₃	125-126	3b
69	3-CN	CCl ₃	-OCH ₃	125-126	3b
70	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH(CH ₃) ₂	154-155	5
71	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	129-130	5

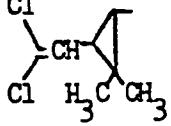
Fortsetzung Tabelle I

Esp.	(Z) _n	Y	X	Schmp. (°C)	Herst.gem.
				n_D^{30}	Beisp. Nr.
72	4-F	CCl ₃	-OH	131-132	4
73	4-F	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	120-121	5
74	3-Cl, 4-F	CCl ₃	-OCH ₃	114-115	3b
75	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-OH	193-195	4
76	2,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	119-121	5
77	2-Cl	CCl ₃	-OCH(CH ₃) ₂	131-132	5
78	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	CCl ₃	-OCH ₃	155	3b
79	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	CCl ₃	-OH	215	4
80	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-OH	112	4
81	2-Cl	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	79-80	5
82	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-OCH ₂ -C(=O)-N-C ₆ H ₅	153	5*
83	3-Cl, 4-F	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	118-119	8
84	3-Cl, 4-F	CCl ₃	-OH	174	4
85	4-F	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	103-104	5
86	2-CH ₃ , 4-Cl	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	112	5
87	4-Cl	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	161-162	8
88	4-CH ₃	CCl ₃	-OCH(CH ₃) ₂	154-155	5
89	H	CHCl ₂	-OH	185	4
90	2,4-Cl ₂	CF ₃	-OCH ₃	131	3b
91	4-CH ₃	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	104-105	8
92	4-CH ₃	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	125-126	5
93	4-Cl- 	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	147	8
94	"	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	99	5

Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	(Z) _n	Y	X	Schmp. (°C)	Herst.gem.
				n_D^{30}	Beisp. Nr.
95	4-F	CF ₃	-OCH ₃	87-88	3b
96	4-Cl	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	138-139	5
97	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-OC ₂ H ₅	96-97	8
98	3,4-Cl ₂	CCl ₃	-OCH ₃	133	3b
99	2,6 (C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-ONa	233-234	4
100	2,6 (C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-OCH ₂ CH ₂ CH ₃	1,5390	5
101	2,6 (C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-OCH(CH ₃) ₂	83-84	5
102	2,6 (C ₂ H ₅) ₂	CCl ₃	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	1,5147	5
103	3,4-Cl ₂	CCl ₃	OH	167-168	4
104	2-CF ₃ ,4-Cl	CCl ₃	OCH ₃	110	3a
105	2-CF ₃ ,4-Cl	CCl ₃	OH	143,145	4
106	2-F,4-Cl-5-OCH ₃	CCl ₃	OCH ₃	177-178	3a
107	2-F,4-Cl,5-OCH ₃	CCl ₃	OH	176	4
108	2-CHF ₂ CF ₂ O-	CCl ₃	OCH ₃	116-117	3a
109	3-CHClF-CF ₂ O-	CCl ₃	OCH ₃	Sirup	3a
110	2-CH ₃ ,3-Cl	CCl ₃	OCH ₃	144-145	3a
111	2,6-Cl ₂	CCl ₃	OCH ₃	143-144	3a
112	2,5-(OCH ₃) ₂ ,4-Cl	CCl ₃	OCH ₃	149	3a
113	2,5-(OCH ₃) ₂ ,4-Cl	CCl ₃	OH	223-224	4
114	3,5-Cl ₂ ,4-OCH ₃	CCl ₃	OCH ₃	148-149	3a
115	3,5-Cl ₂ -4-OCH ₃	CCl ₃	OH	150	4
116	2-Cl,4-Br	CCl ₃	OC ₂ H ₅	113-114	3a
117	2-Cl,4-Br	CCl ₃	OH	220	4
118	2-Br	CCl ₃	OCH ₃	126-127	3a
119	2-Br	CCl ₃	OH	195-196	4
120	2,4-Cl ₂	CCl ₃	OCH ₂ CH ₂ Cl	88-89	5
121	3-CHClF-CF ₂ O-	CCl ₃	OH	128-130	4
122	2-CH ₃ ,4-Cl	CCl ₃	CH ₃	141	14
123	3-CH ₃ ,4-CHF ₂ CF ₂ O	CCl ₃	CH ₃	119-120	14

Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	$(Z)_n$	Y	X	Schmp. (°C) n_D^{30}	Herst.gem. Beisp. Nr.
124	2,4-Cl ₂	CCl ₃	CH ₃	120-121	14
125	3-OCF ₃	CCl ₃	CH ₃	92-93	14
126	3-CHCl ₂ CF ₂ O	CCl ₃	CH ₃	114-115	14
127	H	CCl ₃	CH ₃	139-140	14
128	2-Cl	CCl ₃	CH ₃	121-122	14
129	3-CF ₂ Cl	CCl ₃	CH ₃	Sirup	14
130	4-Cl	(CH ₃) ₂ C=CH-	OCH ₃	118-119	9
131	2-CH ₃ , 4-Cl	(CH ₃) ₂ C=CH-	OCH ₃	142-143	9
132	2-Cl	CH ₂ Cl	OCH ₃	112-113	10
133	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	OCH ₃	73	10
134	3-Cl, 4-F	(CH ₃) ₂ C=CH-	OCH ₃	185-186	9
135	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	(CH ₃) ₂ O=CH-	OCH ₃	200-201	9
136	3,4-Cl ₂	CHCl ₂ -CF ₂ -	OC ₂ H ₅	$n_D^{30} : 1,5458$	9
137	2-CH ₃ , 4-Cl	CHCl ₂ -CF ₂ -	OC ₂ H ₅	$n_D^{30} : 1,5272$	9
138	2-CH ₃ , 4-Cl	CHF ₂ -CF ₂ -	OC ₂ H ₅	$n_D^{30} : 1,4991$	9
139	4-F	CHF ₂ -CF ₂ -	OCH ₃	66-67	9
140	2-Cl	(CH ₃) ₂ C=CH-	OH	194	4
141	3,4-Cl ₂	CF ₂ H-CF ₂ -	OC ₂ H ₅	$n_D^{30} : 1,5198$	9
142	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	CF ₂ H-CF ₂ -	OCH ₃	112-113	9
143	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃ CH=CH-	OCH ₃	175-176	9
144	4-F		OCH ₃	149-160	9
145	3-CF ₃	HCF ₂ -CF ₂ -	OCH ₃	Sirup	9
146	2,4-Cl ₂	HCF ₂ -CF ₂ -	OC ₂ H ₅	Sirup	9

Fortsetzung Tabelle I

Bsp.	$(Z)_n$	Y	X	Schmp. (°C)	Herst.gem. n_D^{30}	Beisp. Nr.
147	2,4-Cl ₂	HCF ₂ -(CF ₂) ₃ -	OC ₂ H ₅	115-116	9	
148	2,4-Cl ₂	BrCF ₂ -CF ₂ -	OC ₂ H ₅	100-101	9	
149	2,4-Cl ₂	HCF ₂ -CF ₂ -	OH	123-124	9	
150	2-Cl	CH ₃	OH	190	11b	
151	2-Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	110-111	11c	
152	4-Cl	CH ₃	OH	172	11b	
153	4-Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	115	11c	
154	3-Cl, 4-F	CH ₃	OH	183	11b	
155	4-F	CH ₃	OH	177	11b	
156	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	OH	177-178	11b	
157	2,4-Cl ₂ , 5-OCH ₃	CH ₃	OH	193-194	11b	
158	2,4-Cl ₂	CH ₃	OCH ₃	180-181	11c	
159	3-Cl, 4-F	CH ₃	OCH ₃	140-142	11c	
160	3-Cl, 4-F	CH ₃	OC ₂ H ₅	114-115	11c	
161	2,6-(C ₂ H ₅) ₂	CHF ₂ -CF ₂ -	OH	222-223	4	
162	4-F	CH ₃	OC ₂ H ₅	105-106	11c	
163	2-CH ₃ , 4-Cl	CH ₃	OC ₂ H ₅	153-154	11c	
164	2,4-Cl ₂	H	OH	185-186	4	
165	2,4-Cl ₂	H	OC ₂ H ₅	105-106	13	
166	4-CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	1,5466	11c	
167	4-CH ₃	CH ₃	OH	183	11b	
168	2-Cl, 4-Br	CH ₃	OC ₂ H ₅	142-143	11c	
169	2-Cl, 4-Br	CH ₃	OH	172-173	11b	
170	3-CF ₃	CH ₃	OH	164-165	11b	
171	2,4-Cl ₂	CH ₃	OC ₂ H ₅	133-134	11c	
172	2,4-Cl ₂	CH ₃	OH	163-164	11b	

*) in Toluol mit äquimolarer Menge des Alkohols und Triethylamin als Säurebinder.

C. Biologische Beispiele

Beispiel 1

Weizen wurde im Gewächshaus in Töpfen von 9 cm Ø bis zum

5 3-4 Blattstadium herangezogen und dann mit dem Herbizid und den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt. Herbizide und die Verbindungen der Formel I wurden dabei in Form wässriger Suspensionen bzw. Emulsionen mit einer Wasseraufwandsmenge von umgerechnet 800 l/ha ausgebracht. 3 Wochen nach

10 der Behandlung wurden die Pflanzen auf jede Art von Schädigung durch die ausgebrachten Herbizide bonitiert, wobei insbesondere das Ausmaß der anhaltenden Wachstumshemmung berücksichtigt wurde.

15 Die Ergebnisse aus Tabelle 1 veranschaulichen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen starke Herbizidschäden sehr effektiv reduzieren können.

Selbst bei starken Überdosierungen des Herbizids H von 2,0

20 kg AS/ha werden auftretende herbizide Schadsymtome stark reduziert, so daß nur noch geringe Dauerschäden zurückbleiben. Damit wird die gute Safener-Wirkung verdeutlicht. Naturgemäß werden geringe Schäden völlig aufgehoben (siehe Beispiel 2). Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich also zur selektiven Unkrautbekämpfung in Getreide.

Tabelle 1

Verbindungen		Dosis	Herbizide Wirkung in %
H+	Beisp.Nr.	kg a.i./ha	TA
H	-	2,0	75
H +	17	2,0 + 2,5	20
H +	22	"	30
H +	7	"	30
H +	27	"	25
H +	15	"	11
H +	16	"	24
H +	36	"	13
H +	67	"	10
H +	25	"	25
H +	78	"	18
H +	31	"	20
H +	69	"	28
H +	3	"	26
H +	79	"	30
H +	80	"	30
H +	32	"	24
H +	37	"	24
H +	19	"	25
H +	43	"	30
H +	63	"	20
H +	18	"	13
H +	29	"	20
H +	33	"	20
H +	39	"	20
H +	41	"	20
H +	64	"	20
H +	66	"	15
H +	73	"	25
H +	85	"	20
H +	74	"	25
H +	127	2,0 + 1,0	30

H +	89	2,0 + 2,5	30
H +	90	"	50
H +	146	"	30
H +	9	"	40
H +	160	"	60
H +	163	"	30
H +	20	"	13
H +	21	"	22
H +	47	"	22
H +	48	"	7
H +	70	"	10
H +	71	"	50
H +	76	"	20
H +	68	"	10
H +	72	"	22
H +	73	"	40
H +	84	"	35
H +	8	"	30
H +	75	"	50
H +	59	"	20
H +	83	"	28
H +	52	"	60
H +	5	"	22
H +	77	"	20
H +	81	"	30
H +	92	"	40
H +	91	"	40
H +	88	"	50
H +	86	"	40
H +	87	"	20
H +	96	"	40
H +	100	"	40
H +	103	"	30
H +	102	"	40

H +	104	2,0 + 2,5	50
H +	106	"	50
H +	107	"	50
H +	110	"	48
H +	111	"	50
H +	116	"	20
H +	118	"	30
H +	113	"	60
H +	115	"	40
H +	117	"	18
H +	119	"	50
H +	120	"	20
H +	137	"	25
H +	138	"	25
H +	139	"	25
H +	141	"	40
H +	142	"	30
H +	143	"	40
H +	133	"	50
H +	134	"	50
H +	135	"	50
H +	148	"	20
H +	149	"	55
H +	11c	"	40
H +	11b	"	25
H +	150	"	35
H +	151	"	30
H +	152	"	50
H +	153	"	27
H +	154	"	27
H +	155	"	50
H +	156	"	25
H +	157	"	43
H +	158	"	20
H +	171	"	20

Abkürzungen Tabelle 1

TA = Triticum aestivum

a.i.= Aktivsubstanz

5 H = Fenoxaprop-ethyl=

2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)phenoxy)propion-
säureethylester

Beispiel 2

10

Weizen und die beiden Schadgräser Alopecurus myosuroides und Avena fatua wurden in Töpfen von 9 cm Ø im lehmigem Sandboden ausgesät, unter kühlen Bedingungen bis zum Anfang der Be- stockung im Gewächshaus angezogen und mit den erfindungsge- 15 mäßen Verbindungen behandelt. Die Präparate wurden in Form wässriger Emulsionen bzw. Suspensionen mit einer Wasserauf- wandmenge von 300 l/ha gemeinsam mit dem Herbizid (tank mix) ausgebracht.

20 4 Wochen nach Applikation wurden die Versuchspflanzen auf Wachstumsveränderungen und Schädigung bonitiert.

Die Ergebnisse aus Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsge- mäßen Verbindungen sehr gute Safenereigenschaft haben und 25 Herbizid-Schäden, die an Kulturpflanzen wie z.B. Getreide entstehen, wirkungsvoll verhindern können, ohne die eigent- liche herbizide Wirkung gegen Schadgräser zu beeinträchtigen.

30 Mischungen aus Herbiziden und erfindungsgemäßen Verbindungen können somit zur selektiven Unkrautbekämpfung eingesetzt werden.

Tabelle 2

Herbizid H + Beispiel-Nr.	Verb. aus H + Bsp.Nr.	Dosis kg AS/ha	% Schädigung an Weizen (TA)	% Herb. Wirkung gegen ALM	% Herb. Wirkung gegen AVF
Herbizid H	-	0,8	52	-	-
		0,4	40	100	100
		0,2	18	98	100
H	+ 7	0,8 + 0,4	2	-	-
		0,4 + 0,2	0	100	100
		0,2 + 0,1	0	98	100
H	+ 27	"	2	-	-
		"	0	100	100
		"	0	99	99
H	+ 15	"	2	-	-
		"	0	100	100
		"	0	100	-
H	+ 16	"	1	-	-
		"	0	100	100
		"	0	98	98
H	+ 18	"	3	-	-
		"	0	100	100
		"	0	100	97
H	+ 37	"	2	-	-
		"	0	100	100
		"	0	99	100
H	+ 36	"	2	-	-
		"	0	100	100
		"	0	97	100

Tabelle 2

Verb. aus Herbizid H + Beispiel-Nr.	Dosis kg AS/ha H + Vbg. aus Bsp.Nr.	% Schädigung an Weizen (TA)	% Herb. Wirkung gegen ALM AVF
H + 78	0,8 + 0,4 0,4 + 0,2 0,2 + 0,1	2 0 0	- 100 100
H + 67	"	2 0 0	- 100 100
H + 22	"	2 0 0	- 100 100
H + 79	"	3 2 0	- 100 98
H + 80	"	4 2 0	- 100 98
H + 63	"	0 0 0	- 100 99
H + 19	"	2 0 0	- 100 100

ALM = Alopecurus myurooides

AVF = Avena fatua

H = siehe Tabelle 1

Beispiel 3

Gerste (Sorte Oriol) wurde in Töpfen von 13 cm Ø in lehmigem Sandboden ausgesät und unter Freilandklimabedingungen
5 bis zum Anfang der Bestockung angezogen und mit den Mischungen (Tankmix) aus dem Herbizid und den erfundungsgemäßen Verbindungen behandelt. Die Präparate wurden in Form wässriger Emulsionen bzw. Suspensionen mit einer Wasseraufwandmenge von 300 l/ha ausgebracht.

10

2 Wochen nach Applikation wurden die Versuchspflanzen auf Wachstumsveränderungen und andere Schädigungen bonitiert.

Wie die Ergebnisse aus Tabelle 3 zeigen, haben die erfundungsgemäßen Verbindungen sehr gute Safenereigenschaften
15 und können somit Herbizidschäden, die an Kulturpflanzen, wie z.B. Gerste, entstehen, wirkungsvoll verhindern, ohne den eigentlichen Bekämpfungserfolg gegen Schadgräser zu beeinträchtigen.

20

Tabelle 3

	Verbindung H ₁ + Bsp. Nr.	Dosis (kg a.i./ha)	herbizide Wirkung in % HV
25	H ₁	3,0	30
		1,5	13
	H ₁ + 36	3,0 + 0,3	15
		1,5 + 0,15	3

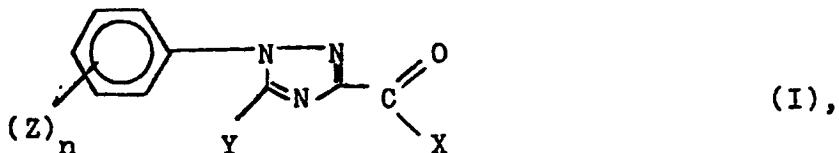
30 Abkürzungen: HV= Hordeum vulgare

H₁ = Diclofop-methyl [2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)propionsäuremethylester]

PATENTANSPRÜCHE:

1. Pflanzenschützende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I,

5



worin

10 Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, (C_1-C_4)Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert

15 sein können, (C_3-C_6)Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4)Alkyl substituiert sein kann, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

20

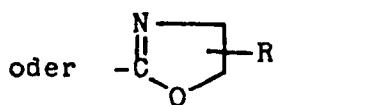
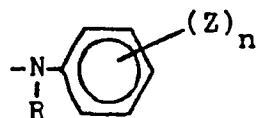
Y Wasserstoff, (C_1-C_4)Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C_1-C_4)Alkoxy oder (C_1-C_4)Alkylthio substituiert sein kann, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)Alkinyl, oder (C_3-C_6)Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4)Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

30

X Hydroxy, (C_1-C_4)Alkyl, (C_3-C_6)Cycloalkoxy, Phenyl- (C_1-C_6)alkoxy, Phenoxy, (C_2-C_6)Alkenyloxy, (C_2-C_6)-Alkinyloxy, (C_1-C_6)Alkoxy, (C_1-C_6)Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C_1-C_2)Alkoxy, Mono- oder Di-(C_1-C_4)Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, N-(C_1-C_4)Alkyl-phenylaminocarbonyl, Mono- oder Di-(C_1-C_6)Alkylamino, (C_1-C_6)Alkyl-carbonyloxy,

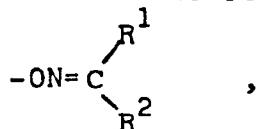
(C_1-C_2) Alkylthio, Cyano oder Halogen substituiert
sein kann, einen Rest der Formeln

5



10

worin jeweils R Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet,
Mono oder Di- (C_1-C_4) Alkylamino, (C_5-C_6) Cycloalkylamino,
Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino be-
deuten, einen Rest der Formel



15

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und
 (C_1-C_4) Alkylreste bedeuten, worin R¹ und R² auch ge-
meinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest
bilden können, und

20

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten oder im Falle X = OH
deren für die Landwirtschaft einsetzbare Salze enthalten.

25

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
sie eine Verbindung der Formel I von Anspruch 1, worin
Y = (C_1-C_2) Alkyl, das ganz oder teilweise durch F, Cl
oder Br substituiert sein kann,

Z = bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen,
 (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkyl oder CF₃,

X = (C_1-C_6) Alkoxy oder Hydroxy und n = 1, 2 oder 3
bedeuten, enthalten.

30

3. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
Y = CCl₃, CHCl₂, CHF₂CF₂ oder CH₃ bedeutet.

35

4. Mittel gemäß Ansprüchen 1 oder 3, dadurch gekennzeich-
net, daß sie in Kombination mit einer Verbindung der
Formel I von Ansprüchen 1 oder 3 zusätzlich ein Herbizid

aus der Gruppe der Thiolcarbamate, Carbamate, Halogenacetanilide, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxykarbonsäureester oder der Dimedonoximderivate enthalten.

5

5. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen, Pflanzensamen oder Anbauflächen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1,2 oder 3 vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid behandelt.

10

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Herbizid ein Thiolcarbamat, Carbamat, Halogenacetanilid, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester oder ein Dimedonoximderivat einsetzt.

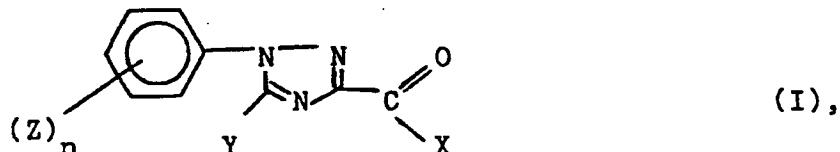
15

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I von Ansprüchen 1 oder 2 zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden.

20

8. Verbindungen der Formel I,

25



30

worin

35

Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert sein können, (C₃-C₆)Cycloalkyl, das durch (C₁-C₄)Alkyl

substituiert sein kann, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

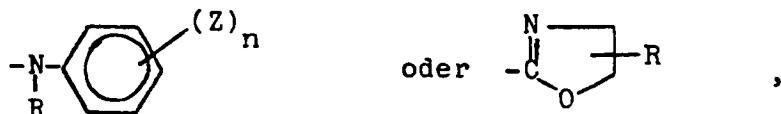
5

Y Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C_1-C_4) Alkoxy oder (C_1-C_4) Alkylthio substituiert sein kann, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, oder (C_3-C_6) Cycloalkyl, das durch

10 (C_1-C_4) Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

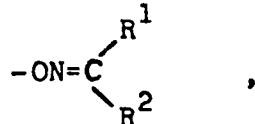
X Hydroxy, (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkoxy, Phenyl- (C_1-C_6) alkoxy, Phenoxy, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkinyloxy, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_1-C_6) Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C_1-C_2) Alkoxy, Mono- oder Di- (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, $N-(C_1-C_4)$ Alkyl-phenylaminocarbonyl, Mono- oder Di- (C_1-C_6) Alkylamino, (C_1-C_6) Alkyl-carbonyloxy, (C_1-C_2) Alkylthio, Cyano oder Halogen substituiert sein kann, einen Rest der Formeln

25



30

worin jeweils R Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet, Mono oder Di- (C_1-C_4) Alkylamino, (C_5-C_6) Cycloalkylamino, Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino bedeuten, einen Rest der Formel



35

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und (C_1-C_4) Alkylreste bedeuten, worin R¹ und R² auch gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest bilden können, und

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten oder im Falle X = OH
deren für die Landwirtschaft einsetzbaren Salze, wobei
im Falle von X = (C₁-C₄)Alkyl, Y = CCl₃ oder CHCl₂ be-
deuten muß und die Verbindungen der Formel I, worin

5

a) Y = H, (Z)_n = H, 4-Cl, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃ oder 4-OC₂H₅
und X = OH, OCH₃ oder OC₂H₅

10

b) Y = CH₃, (Z)_n = 4-NO₂, 4-OCH₃, 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH₃-4-NO₂
oder 2-CH₃-4-NO₂ und X = OH oder OC₂H₅ und

c) Y = C₂H₅ oder CH(CH₃)₂, (Z)_n = H und X = OCH₃ bedeuten,

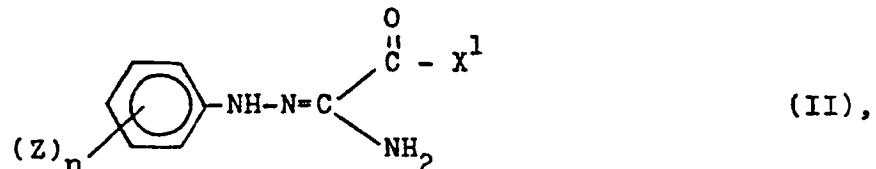
ausgenommen sind.

15

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen von Anspruch
8, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II

20



worin X¹ die Bedeutung von X außer Hydroxy besitzt,

25

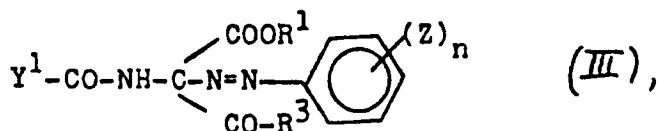
a₁) mit einer Verbindung der Formel Y-CO-Cl oder

a₂) mit einem Säureanhydrid der Formel Y-CO-O-CO-Y
oder

30

a₃) mit einem Orthoester der Formel Y-C(OR¹)₃, worin
R¹ = (C₁-C₄)Alkyl bedeutet, oder

b) für Verbindungen mit Y = H, (C₁-C₄)Alkyl eine Verbindung
der Formel III



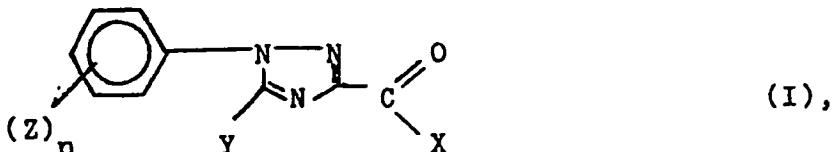
5 worin Y¹= H oder (C₁-C₄)Alkyl und R³= (C₁-C₄)Alkoxy
 oder CH₃ bedeuten, mit einer Base umgesetzt,

10 wobei die unter a₁) und a₂) erhaltenen Verbindungen gege-
 benenfalls in Essigsäure erhitzt werden, und die erhalte-
 nen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls durch Deri-
 vatisierung in andere Verbindungen der Formel I oder deren
 Salze überführt werden.

PATENTANSPRÜCHE für den Vertragsstaat AT:

1. Pflanzenschützende Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I,

5



worin

10 Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert sein können, (C₃-C₆)Cycloalkyl, das durch (C₁-C₄)Alkyl substituiert sein kann, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

20

Y Wasserstoff, (C₁-C₄)Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C₁-C₄)Alkoxy oder (C₁-C₄)Alkylthio substituiert sein kann, (C₂-C₆)-Alkenyl, (C₂-C₆)Alkinyl, oder (C₃-C₆)Cycloalkyl, das durch (C₁-C₄)Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

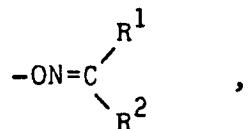
25

X Hydroxy, (C₁-C₄)Alkyl, (C₃-C₆)Cycloalkoxy, Phenyl-(C₁-C₆)alkoxy, Phenoxy, (C₂-C₆)Alkenyloxy, (C₂-C₆)-Alkinyloxy, (C₁-C₆)Alkoxy, (C₁-C₆)Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C₁-C₂)Alkoxy, Mono- oder Di-(C₁-C₄)Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, N-(C₁-C₄)Alkyl-phenylaminocarbonyl, Mono- oder Di-(C₁-C₆)Alkylamino, (C₁-C₆)Alkyl-carbonyloxy,

(C_1-C_2) Alkylthio, Cyano oder Halogen substituiert
sein kann, einen Rest der Formeln



10 worin jeweils R Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet,
Mono oder Di- (C_1-C_4) Alkylamino, (C_5-C_6) Cycloalkylamino,
Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino be-
deuten, einen Rest der Formel



15 15 worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und
 (C_1-C_4) Alkylreste bedeuten, worin R^1 und R^2 auch ge-
meinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest
bilden können, und
n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten oder im Falle X = OH
20 20 deren für die Landwirtschaft einsetzbare Salze enthalten.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Verbindung der Formel I von Anspruch 1, worin
 - Y = (C_1-C_2) Alkyl, das ganz oder teilweise durch F, Cl oder Br substituiert sein kann,
 - Z = bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, (C_1-C_4) Alkoxy, (C_1-C_4) Alkyl oder CF_3 ,
 - X = (C_1-C_6) Alkoxy oder Hydroxy und n = 1, 2 oder 3 bedeuten, enthalten.
- 30 3. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Y = CCl_3 , $CHCl_2$, CHF_2CF_2 oder CH_3 bedeutet.
- 35 4. Mittel gemäß Ansprüchen 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeich-
net, daß sie in Kombination mit einer Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1, 2 oder 3 zusätzlich ein Herbizid

aus der Gruppe der Thiolcarbamate, Carbamate, Halogenacetanilide, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxykarbonsäureester oder der Dimedonoximderivate enthalten.

5

5. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pflanzen, Pflanzensamen oder Anbauflächen mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I von Ansprüchen 1 oder 2 vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid behandelt.

10

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Herbizid ein Thiolcarbamat, Carbamat, Halogenacetanilid, Phenoxy-, Naphthoxy-, Phenoxyphenoxy- oder Heteroaryloxyphenoxy-carbonsäureester oder ein Dimedonoximderivat einsetzt.

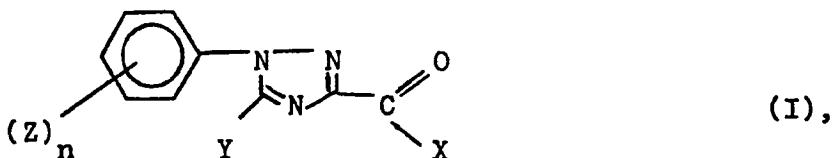
15

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I von Ansprüchen 1 oder 2 zum Schutz von Kulturpflanzen gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden.

20

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I,

25



30

worin

Z bei gleicher oder verschiedener Bedeutung Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio, wobei die Alkyl-, Alkoxy- und Alkylthiogruppen durch ein oder mehrere Halogenatome, insbesondere Fluor oder Chlor, substituiert sein können, (C₃-C₆)-Cycloalkyl, das durch (C₁-C₄)-Alkyl

substituiert sein kann, Phenyl oder Phenoxy, wobei Phenyl und Phenoxy durch Halogen ein- oder mehrfach und/oder einfach durch Trifluormethyl substituiert sein können,

5

Y Wasserstoff, (C_1-C_4) Alkyl, das ganz oder teilweise durch Halogenatome und/oder einfach durch (C_1-C_4) Alkoxy oder (C_1-C_4) Alkylthio substituiert sein kann, (C_2-C_6) -Alkenyl, (C_2-C_6) Alkinyl, oder (C_3-C_6) Cycloalkyl, das durch (C_1-C_4) Alkyl und/oder einen Dichlorvinylrest substituiert sein kann,

10

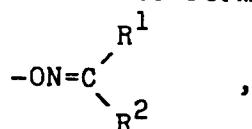
X Hydroxy, (C_1-C_4) Alkyl, (C_3-C_6) Cycloalkoxy, Phenyl- (C_1-C_6) alkoxy, Phenoxy, (C_2-C_6) Alkenyloxy, (C_2-C_6) -Alkinyloxy, (C_1-C_6) Alkoxy, (C_1-C_6) Alkylthio, wobei die Alkoxy oder Alkylthiogruppe durch (C_1-C_2) Alkoxy, Mono- oder Di- (C_1-C_4) Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, $N-(C_1-C_4)$ Alkyl-phenylaminocarbonyl, Mono- oder Di- (C_1-C_6) Alkylamino, (C_1-C_6) Alkyl-carbonyloxy, (C_1-C_2) Alkylthio, Cyano oder Halogen substituiert sein kann, einen Rest der Formeln

25



30

worin jeweils R Wasserstoff oder (C_1-C_4) Alkyl bedeutet, Mono oder Di- (C_1-C_4) Alkylamino, (C_5-C_6) Cycloalkylamino, Piperidino, Morpholino oder 2,6-Dimethylmorpholino bedeuten einen Rest der Formel



35

worin R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und (C_1-C_4) Alkylreste bedeuten, worin R¹ und R² auch gemeinsam einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Cycloalkylrest bilden können, und

n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeuten oder im Falle X = OH
deren für die Landwirtschaft einsetzbaren Salze wobei
im Falle von X = $(C_1-C_4)Alkyl$, Y = CCl_3 oder $CHCl_2$ be-
deuten muß und die Verbindungen der Formel I, worin

5

a) Y = H, $(Z)_n = H_4-Cl$, $4-CH_3$, $2-OCH_3$, $4-OCH_3$ oder $4-OC_2H_5$
und X = OH, OCH_3 oder OC_2H_5

10

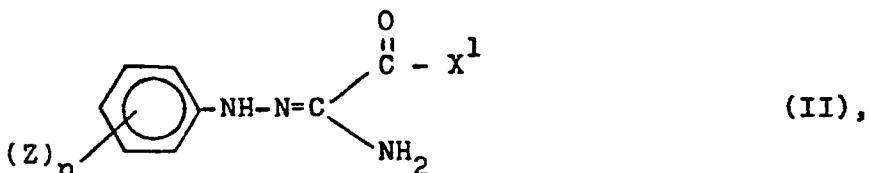
b) Y = CH_3 , $(Z)_n = 4-NO_2$, $4-OCH_3$, $2-Cl$, $4-Cl$, $2-OCH_3-4-NO_2$
oder $2-CH_3-4-NO_2$ und X = OH oder OC_2H_5 und

c) Y = C_2H_5 oder $CH(CH_3)_2$, $(Z)_n = H$ und X = OCH_3 bedeuten,

ausgenommen sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II

20



worin X^1 die Bedeutung von X außer Hydroxy besitzt,

25

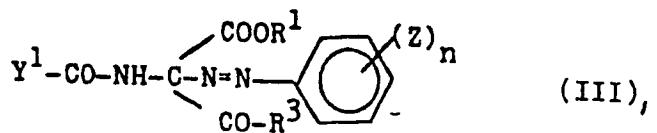
a₁) mit einer Verbindung der Formel Y-CO-Cl oder

a₂) mit einem Säureanhydrid der Formel Y-CO-O-CO-Y
oder

30

a₃) mit einem Orthoester der Formel Y-C(OR¹)₃, worin
 $R^1 = (C_1-C_4)Alkyl$ bedeutet, oder

b) für Verbindungen mit Y = H, $(C_1-C_4)Alkyl$ eine Verbindung
der Formel III



5 worin $Y^1 = H$ oder (C_1-C_4) Alkyl und $R^3 = (C_1-C_4)$ Alkoxy
 oder CH_3 bedeuten mit einer Base umsetzt,

10 wobei die unter a₁) und a₂) erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in Essigsäure erhitzt werden, und die erhaltenen Verbindungen der Formel I gegebenenfalls durch Derivatisierung in andere Verbindungen der Formel I oder deren Salze überführt werden.



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 85110917.3

⑪ Int. Cl. 1: **C 07 D 249/10, C 07 D 249/08,**
C 07 D 413/06, A 01 N 25/32,
A 01 N 43/653, A 01 N 43/76,
A 01 N 43/84, A 01 N 47/10,
A 01 N 37/22, A 01 N 39/02,
A 01 N 35/10
// **C07C107/04, C07C109/14,**
C07C109/18

⑬ Priorität: 11.09.84 DE 3433249
15.07.85 DE 3525205

⑬ Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.03.86
Patentblatt 86/12

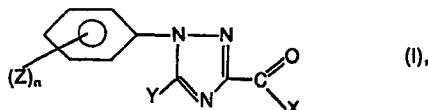
⑬ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

⑬ Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 21.01.87 Patentblatt 87/4

⑬ Erfinder: Heubach, Günther, Dr., Luisenstrasse 15,
D-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
Erfinder: Bauer, Klaus, Dr., Kolpingstrasse 7,
D-6054 Rodgau (DE)
Erfinder: Bieringer, Hermann, Dr., Eichenweg 26,
D-6239 Eppstein/Taunus (DE)

⑭ Pflanzenschützende Mittel auf Basis von 1,2,4-Triazolderivaten sowie neue Derivate des 1,2,4-Triazols.

⑭ Die vorliegende Erfindung betrifft pflanzenschützende Mittel, welche eine Triazolverbindung der Formel I



worin

Z = Halogen, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, (subst.) Alkyl, (subst.) Alkoxy, (subst.) Alkylthio, (subst.) Cycloalkyl, (subst.) Phenyl oder (subst.) Phenoxy, Y = H, (subst.) Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder (subst.) Cycloalkyl, X = Hydroxy, Alkyl Cycloalkoxy, Phenoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, (subst.) Alkoxy, (subst.) Alkylthio, einen Rest der Formeln

a) Y = H, (Z)_n = H, 4-Cl, 4-CH₃, 2-OCH₃, 4-OCH₃ oder 4-OC₂H₅ und X = OH, OCH₃ oder OC₂H₅
b) Y = CH₃, (Z)_n = 4-NO₂, 4-OCH₃, 2-Cl, 4-Cl, 2-OCH₃-4-NO₂ oder 2-CH₃-4-NO₂ und X = OH oder OC₂H₅ und
c) Y = C₂H₅ oder CH(CH₃)₂, (Z)_n = H und X = OCH₃ bedeuten, ausgenommen sind. Die Verbindungen der Formel I eignen sich zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pflanzenschutzmitteln.

EP O 174 562 A3

und
n = 0, 1, 2 oder 3 bedeuten sowie deren Salze enthalten
sowie neue Verbindungen der Formel I der obigen Definition, wobei im Falle X = (C₁-C₄)Alkyl, Y = CCl₃ oder CHCl₂ bedeutet und solche Verbindungen, in denen



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0174562

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 0917

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	BEILSTEINS "Handbuch Der Organischen Chemie", 4. Auflage, Band 26, 1937, Kapitel IVA: "Monocarbonsäuren", Verlag Julius Springer, Berlin; * Seite 284, Zeile 43; Seite 285, Zeilen 17, 20; Seite 286, Zeile 34; Seite 287, Zeilen 12, 21, 31 *	8	A 01 N 25/32 A 01 N 43/653 A 01 N 43/76 A 01 N 43/84 A 01 N 47/10 A 01 N 37/22 A 01 N 39/02 A 01 N 35/10 C 07 D 249/10 C 07 D 249/08 C 07 D 413/06
X, D	--- CHEMISCHE BERICHTE, Band 96, Nr. 12, 1963, Seiten 3120-3132, Verlag Chemie, Weinheim; M. REGITZ et al.: "Über die Bildung von 1.2.4-Triazolderivaten aus alpha-Acetamino-beta-dicarbonylverbindungen durch Japp-Klingemann-Spaltung mit Diazoniumsalzen" * Seite 3121, Zeile 16 - Seite 3122, Zeile 2; Seite 3128, Zeile 41 - Seite 3129, Zeile 8 *	8, 9	C 07 C 107/04 C 07 C 109/14 C 07 C 109/18
X	--- TETRAHEDRON, Band 20, Nr. 2, 1964, Seiten 159-164, Nord Irland, GB; H. KANO et al.: "Isoxazoles-XV. Conversion of N-(5-methyl-3-isoxazolyl)-N'-aryl formamidines into 1-aryl-3-acetonyl-1,2,4,-triazoles" * Seite 163, Tabelle 2, Verbindung Ve *	8	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4) C 07 D 249/00 A 01 N 25/00 A 01 N 43/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 02-09-1986	VAN AMSTERDAM L.J.P.	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Seite 2

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY (C), Nr. 7, 1968, Seiten 824-830; E.J. BROWNE et al.: "Triazoles. Part IX.t 1,2,4-triazolyl ketones" * Seite 826, Spalte 1, Formel IX; Seite 829, Spalte 2, Zeile 49 *	8	
X	---	8	
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. PERKIN TRANSACTIONS 1, 1977, Seiten 589-591; M. RUCCIA et al.: "Mononuclear heterocyclic rearrangements. Part 10. Rearrangements in the 1,2,5-oxadiazole series" * Seite 591, Spalte 2, 1-p-methoxy-phenyl-3-phenylcarbamoyl-1,2,4-triazole *	8	
X	---	8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 86, Nr. 11, 14. März 1977, Seite 619, Spalte 2, Zusammenfassungsnr. 72658u, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 51 88968 (TANABE SEIYAKU CO, LTD.) 04.08.1976, in Zusammenhang mit CHEMICAL SUBSTANCE INDEX, Band 86, Januar-Juni 1977, Seite 5308CS, Spalte 3, Zeilen 59, 69, 70 "1-(3-methoxyphenyl)-1H-1,2,4-Triazole-3-carboxylic acid methyl ester"		
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 02-09-1986	VAN AMSTERDAM L.J.P.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Seite 3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 54, Nr. 1, 10. Januar 1960, Spalten 510e-511a, Columbus, Ohio, US; N.N. VERESHCHAGINA et al.: "Synthesis of 3-acetyl-1,2,4-triazoles", & NAUCH. DOKLADY VYSSHEI SHKOLY, KHIM. I KHIM. TEKKNOLL. 1959, (2), 341-345 * Spalte 510f-i *	8,9	
A,D	---	8,9	
	CHEMISCHE BERICHTE, Band 94, Nr. 7, 1961, Seiten 1868-1870; H. HELLMANN et al.: "Synthese von 1.2.4-Triazol-carbonsäure-(3)-estern" * insgesamt *		
A	---	8,9	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
	CHEMISCHE BERICHTE, Band 95, Nr. 8, 1962, Seiten 1955-1957, Verlag Chemie, Weinheim; H. HELLMANN et al.: "1.2.4-Triazole, II. Synthese von 3-Cyan-1.2.4-triazolen" * Seite 1957, Zeilen 7-15 *		
	---	-/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 02-09-1986	Prüfer	VAN AMSTERDAM L.J.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Seite 4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	
A,D	CHEMISCHE BERICHTE, Band 98, Nr. 2, 1965, Seiten 642-649, Verlag Chemie, Weinheim; R. HUISGEN et al.: "1,3-Dipolare Cycloadditionen, XIII. Additionen der Nitrilimine an Oxime, Azine und andere CN-Doppelbindungen" * Seite 649, Zeilen 14-19 *	8,9	
A	---	1	
A	FR-A-2 526 271 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.) * Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 13 *		
A	---	1,5,7	
	US-A-4 115 095 (J.E. FRANZ et al.) * Spalte 1, Zeilen 5-38; Spalte 4, Zeile 31 - Spalte 5, Zeile 8 *		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN	Abschlußdatum der Recherche 02-09-1986	Prüfer VAN AMSTERDAM L.J.P.	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		